

METHOD OF RENDERING POWDERY UNSATURATED FATTY ACID ANTIOXIDANT, ANTIOXIDANT COMPOSITION OF POWDERY UNSATURATED FATTY ACID, AND FUNCTIONAL FOOD

Publication number: JP9176679

Publication date: 1997-07-08

Inventor: HIRAYAMA MARIKO; WATANABE SUSUMU

Applicant: OKAWA SHOKUHIN KOGYO KK

Classification:

- international: **A23D9/00; A23L1/176; C11B5/00; C11B15/00;
C11B5/00; A23D9/00; A23L1/176; C11B5/00;
C11B15/00; C11B5/00; (IPC1-7): C11B5/00; A23D9/00;
A23L1/176; C11B15/00**

- european:

Application number: JP19950350852 19951226

Priority number(s): JP19950350852 19951226

Report a data error here

Abstract of JP9176679

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the oxidation and deterioration by mixing a powdery unsaturated fatty acid having a plurality of double bonds and a powdery specified antioxidant each in a specified amount. **SOLUTION:** At least one acid selected among docosahexaenoic, eicosapentaenoic, arachidonic, linoleic, &alpha -linolenic and &gamma -linolenic acids is used as an unsaturated fatty acid having at least two double bonds. 100 pts.wt. powder of the unsaturated fatty acid is mixed with 2-70 pts.wt. powder of at least one antioxidant selected among alkali metal erysorbates, catechin, alkali metal L-ascorbates, glutathione and L-cysteine hydrochloride to give an antioxidant composition of a powdery unsaturated fatty acid. 1,000 pts.wt. powdery food comprising, e.g., starch, powdered milk, powdery protein, powdery meat, powdery vegetable, grain flours and wheat flour products is mixed with the antioxidant composition in an amount of 3-60 pts.wt. in terms of the unsaturated fatty acid to prevent the oxidation and deterioration of the food.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-176679

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 B	5/00		C 1 1 B	5/00
A 2 3 D	9/00		A 2 3 D	9/00
A 2 3 L	1/176		A 2 3 L	1/176
C 1 1 B	15/00		C 1 1 B	15/00

審査請求 未請求 請求項の数25 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平7-350852
(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 594054601
大川食品工業株式会社
静岡県沼津市小諏訪400番地
(72) 発明者 平山 真理子
静岡県駿東郡清水町徳倉1047-5番地
(72) 発明者 渡辺 晋
静岡県田方郡菰山町南条1633番地
(74) 代理人 弁理士 舟橋 榮子

(54) 【発明の名称】 不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法、不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物および機能性食品

(57) 【要約】

【課題】 不飽和脂肪酸含有脂質の粉状体を実質的な無酸素状態において、長期間にわたり、該粉状体からの「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を阻止する不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法、および、不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物、ならびに酸化・劣化が抑制され、「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生が阻止された不飽和脂肪酸添加の機能性食品を提供する。

【解決手段】 不飽和脂肪酸粉状体と、粉末状の特定抗酸化剤とを混合してなる混合粉状体それ自体、ならびに不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の特定抗酸化剤または上記の混合粉状体の何れかを配合してなる機能性食品は実質的な無酸素状態において長期にわたり不飽和脂肪酸の酸化・劣化が抑制せしめられて、「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生が阻止される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和脂肪酸粉状体と、粉末状の抗酸化剤とを混合してなることを特徴とする不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項2】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、2個以上の2重結合を有する不飽和脂肪酸である請求項1記載の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項3】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、アラキドン酸、リノール酸、 α -リノレン酸または γ -リノレン酸である請求項2記載の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項4】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸アルカリ金属塩、カテキン、L-アスコルビン酸アルカリ金属塩、グルタチオンまたはL-システインの酸塩である請求項1乃至3の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項5】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンまたはL-システイン塩酸塩である請求項1乃至4の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項6】 粉末状の抗酸化剤の混合量が、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸100重量部に対して実質的に2〜70重量部である請求項1乃至5の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法。

【請求項7】 不飽和脂肪酸粉状体と、粉末状の抗酸化剤とを混合してなることを特徴とする不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項8】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、2個以上の2重結合を有する不飽和脂肪酸である請求項7記載の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項9】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、アラキドン酸、リノール酸、 α -リノレン酸または γ -リノレン酸である請求項8記載の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項10】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸アルカリ金属塩、カテキン、L-アスコルビン酸アルカリ金属塩、グルタチオンまたはL-システインの酸塩である請求項7乃至9の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項11】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンまたはL-システイン塩酸塩である請求項7乃至10の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項12】 粉末状の抗酸化剤の混合量が、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の100重量部に対して実質的に2〜70重量部である請求項7乃至11の何れか1項記載の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物。

【請求項13】 粉末食品素材に、不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の抗酸化剤が混合されてなることを特徴とする機能性食品。

【請求項14】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、2個以上の2重結合を有する不飽和脂肪酸である請求項13記載の機能性食品。

【請求項15】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸が、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、アラキドン酸、リノール酸、 α -リノレン酸または γ -リノレン酸である請求項14記載の機能性食品。

【請求項16】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸アルカリ金属塩、カテキン、L-アスコルビン酸アルカリ金属塩、グルタチオンまたはL-システインの酸塩である請求項13乃至15の何れか1項記載の機能性食品。

【請求項17】 粉末状の抗酸化剤が、エリソルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンまたはL-システイン塩酸塩である請求項13乃至16の何れか1項記載の機能性食品。

【請求項18】 粉末状の抗酸化剤の混合量が、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸100重量部に対して実質的に2〜70重量部である請求項13乃至17の何れか1項記載の機能性食品。

【請求項19】 不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の混合量が、粉末食品素材1000重量部に対して実質的に3〜60重量部である請求項13乃至18の何れか1項記載の機能性食品。

【請求項20】 粉末食品素材が、粉末食品類またはその粉末食品組成物類である請求項13乃至19の何れか1項記載の機能性食品。

【請求項21】 粉末食品類またはその粉末食品組成物類が、澱粉、粉乳、粉末蛋白質、粉末肉、粉末野菜、穀類粉もしくは小麦粉製品またはこれらを含む組成物である請求項20記載の機能性食品。

【請求項22】 穀類粉が、小麦粉、米粉、豆粉、そば粉またはとうもろこし粉である請求項21記載の機能性食品。

【請求項23】 小麦粉製品が、天ぷら粉、パッサー粉または空揚げ粉である請求項21記載の機能性食品。

【請求項24】 機能性食品が、粉乳、粉末肉、穀類粉または小麦粉製品で製造された加工食品である請求項13、20、21、22または23項記載の機能性食品。

【請求項25】 加工食品が、乳製品、ハンバーグ、ホットドッグ、パン、ビスケット、クッキー、ホットケーキ、パウンドケーキ、麺類、そばきり、煎餅、きな粉、豆腐、天ぷら、フライまたは空揚げである請求項24記載の機能性食品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は不飽和脂肪酸粉状体

の酸化を抑制し、酸化が抑制された不飽和脂肪酸粉状体を含む組成物および該組成物が添加または加工された機能性食品に関する。

【0002】

【従来の技術、発明が解決しようとする課題】近時、不飽和脂肪酸類に属するドコサヘキサエン酸（以下 DHA と記すこともある）、エイコサペンタエン酸（以下 EPA と記すこともある）、リノール酸、 α -リノレン酸および γ -リノレン酸などの有用な生理作用が着目され、研究、検討が盛んにすすめられており、また、これらの利用法についても強力に開発が展開されつつある。

【0003】特に、魚介類に含有されているn-3系不飽和脂肪酸であるDHA、EPAは心筋梗塞および動脈硬化などの循環器系疾患の予防や治療に効果があるとされており（「油化学」第40巻第974頁、1991年）、さらに、DHAについては制癌作用や記憶学習機能向上作用がある（「食品と開発」第27巻第8号第6頁、1992年）ことが注目され、にわかにDHAの食品への利用が注目を浴びている。

【0004】一方、n-6系不飽和脂肪酸である γ -リノレン酸は月見草の種子油などに含まれ、血液中のコレステロールを低下せしめる作用の他にアトピー性皮膚炎に有効であることが知られている。また、リノール酸を摂取することにより、腸管からのコレステロール吸収を抑制すること、および、リノール酸は、動脈硬化症の予防に有効であり、血清コレステロール値を低下させる作用を持つことなども、すでに知られている。

【0005】上記した不飽和脂肪酸のような2個以上の2重結合を有する不飽和脂肪酸（以下 単に 不飽和脂肪酸 と記す）は、何れもその分子中に2重結合が多く存在するために酸化により酸敗され易く、そのために「酸敗臭」などが発生し、特異な生理活性を失うだけでなく、ヒトに対してその酸化物の毒性により害作用すら及ぼし兼ねない。特に、DHAおよびEPAなどは、それぞれ精製魚油の形態で使用されるので、酸化の進行に伴って同時に魚臭特有の臭いも強烈となる、所謂、「戻り臭」が容易に発現するという食品としての流通上の欠点を抱えている。

【0006】そこで、DHAなどを含有する魚油などについては、このような欠点を解決する1つの手段として、これらの不飽和脂肪酸の酸化に対する安定化を図るために、不飽和脂肪酸含有脂質は、たとえば、澱粉およびカルシウム粉末などでコーティングされて粉体乃至顆粒とされ、または、ゼラチンおよびカゼインなどでマイクロカプセル化された、所謂、各種粉状体（粉状体とは、粉体、小粒体乃至顆粒体ならびにカプセル化された小粒体などを包含する 以下同様）とされて製品として現実に市販されている（「食品工業」第37巻第2号第46頁、1994年、「食品と科学」第36巻第10号第41頁、1994

年、「食品工業」第37巻第21号第90頁、1994年および「食品と科学」第37巻第1号第89頁、1995年）。

【0007】しかしながら、たとえば、このように酸化に対して安定化を図った粉状DHA含有脂質（以下 DHA粉状体 と記す）が市販されているが、このようなDHA粉状体であっても、長期にわたる保存期間におけるDHAの酸化に由来する「戻り臭」の発現は避けられない。しかも、DHA粉状体のような不飽和脂肪酸含有脂質の粉状体を含む組成物が機能性食品の原料として供される場合、この組成物は如何なる品質の変化もなしに、長期間の保存に耐えることが要求される。従って、DHA粉状体を食品に添加するには、このDHA粉状体の「戻り臭」の発現が最大の問題とされている。

【0008】そこで、このような問題点を解消すべく、不飽和脂肪酸含有脂質のこれらの市販粉状品をガスバリアー性（非通気性）の袋に収納して、さらに、エージレス（三菱瓦斯化学株式会社の商品）のような脱酸素剤を共存せしめて密封し、該袋内を実質的に無酸素状態として保存しても、該市販の粉状品は時間の経過に伴って酸化されて、「戻り臭」が発現した。

【0009】本発明者らは、長期にわたり実質的な無酸素状態下に保存される不飽和脂肪酸を含有する脂質の粉状体（以下 単に 不飽和脂肪酸粉状体 と記す）において、この粉状体に含有される不飽和脂肪酸は実質的に酸化・劣化せしめられず、また、この不飽和脂肪酸粉状体から「戻り臭」が発現することも、および／または「酸敗臭」が発生することもない、長期間の保存に耐え得る不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法、および、このような耐酸化法により耐酸化性とした不飽和脂肪酸粉状体を含有する組成物、さらに、耐酸化性を有するこの粉末組成物が含有せしめられ、または、加工された機能性食品の開発について、鋭意、研鑽を重ねた結果、驚くべきことに被酸化物である不飽和脂肪酸含有脂質と抗酸化剤は、両者とも粉末同士であるにも拘わらず、不飽和脂肪酸粉状体と粉末状（粉状、小粒状乃至顆粒状ならびに結晶粉状を包含する 以下同様）の特定抗酸化剤とを混合することにより、該粉状体に含有せしめられている不飽和脂肪酸の酸化・劣化は長期間にわたって実質的に抑制され、以て、不飽和脂肪酸粉状体から「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生がないとの新知見を得、この新知見に基づいて本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明において、不飽和脂肪酸粉状体と粉末状の特定抗酸化剤とを混合することにより、該不飽和脂肪酸粉状体に含有せしめられている不飽和脂肪酸の酸化・劣化は長期間にわたって実質的に抑制され、以て、長期間にわたる保存においてさえも不飽和脂肪酸粉状体からの「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を阻止することができるが、この機作は詳らかではない。しかしながら、これは恐らく、実質的な無酸素状態であるにも拘わらず、なお、不飽和脂肪

酸粉状体粒子同士の間隙内に酸素が残存しているため、この酸素により不飽和脂肪酸が酸化されることとなる筈であるが、該不飽和脂肪酸粉状体粒子同士の間隙部分に同時に混在せしめられた粉末状の特定抗酸化剤の作用によってこの酸化は抑制されて、耐酸化性が付与されることになるものと推定される。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明の第1は、不飽和脂肪酸粉状体と、粉末状の特定抗酸化剤とを混合（以下 配合 と記すこともある）してなることを特徴とする不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法である。また、本発明の第2は、不飽和脂肪酸粉状体と粉末状の特定抗酸化剤とを混合してなることを特徴とする不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物である。本発明において不飽和脂肪酸とは、2重結合を、2個以上有する不飽和脂肪酸であって、可食性のものであれば、特に制限はない。これらの不飽和脂肪酸の好適な代表例として、ドコサヘキサエン酸、エイコサペンタエン酸、アラキドン酸、リノール酸、 α -リノレン酸および γ -リノレン酸などを挙げることができる。

【0012】不飽和脂肪酸粉状体は、たとえば、カルシウム粉末、澱粉、デキストリン、大豆蛋白質、カゼインおよびグルテンなどを被覆材として不飽和脂肪酸含有脂質の油滴をコーティングした粉状体、または、ゼラチン、カゼインおよびグルテンなどをカプセル化材に用いた不飽和脂肪酸含有脂質のカプセル粉状体としてそれぞれ製造されて市販されているので、通常は、これらの市販品がそのまま使用されるが、所望により、不飽和脂肪酸含有脂質のコーティング粉状体またはカプセル粉状体を、適宜、調製して使用することもできる。

【0013】本発明に使用される抗酸化剤は、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の酸化・劣化を強力に抑制して「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を阻止する能力を有し、可食性であり、かつ、粉末状であることが不可欠である。さらに、不飽和脂肪酸の酸化・劣化を強力に抑制して「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を極力阻止するためにこの特定抗酸化剤の粒子はその粒子径を可能な限り小さくして比表面積を大きくすることが好ましい。また、この特定抗酸化剤としては、エリソルビン酸アルカリ金属塩、カテキン、L-アスコルビン酸アルカリ金属塩、グルタチオンおよびL-システインの酸塩などを挙げることができ、就中、エリソルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩が好適である。

【0014】不飽和脂肪酸粉状体と混合される粉末状の特定抗酸化剤の量は、該不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の種類、含有率、該不飽和脂肪酸粉状体の粒子径、粒子径の分布、この粉状体の孔隙率および粉末状の特定抗酸化剤の種類、含有率、抗酸化能および粒子径

ならびに所望の保存期間などによって異なり、一概に特定し得ないが、粉末状の特定抗酸化剤としては、通常は、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸100重量部に対して、たとえば、2〜70重量部程度、好ましくは5〜50重量部程度とされる。

【0015】不飽和脂肪酸粉状体と粉末状の抗酸化剤との混合に使用される混合機には特に制限はないが、たとえば、水平円筒型混合機、V型混合機、二重円錐型混合機、リボン型混合機、円錐型スクリー混合機、高速流動混合機、回転円板型混合機、気流攪拌混合機などの攪拌型混合機、重力落下混合機および攪拌型混合機などの通常の固-固混合機を使用することができ、就中、V型混合機、円錐型スクリー混合機および攪拌型混合機などが好ましい。このようにして、不飽和脂肪酸粉状体と粉末状の特定抗酸化剤とを混合して、本発明の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物が得られる。

【0016】本発明の第3は、粉末食品配合素材（以下 粉末食品素材 と記す）に、不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の特定抗酸化剤が混合されてなることを特徴とする機能性食品である。各種の粉末食品素材と、通常は、不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の特定抗酸化剤を予め配合して得られた不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物とを混合するが、各種の粉末食品素材と、不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の特定抗酸化剤のそれぞれを予め混合しないで別々に混合することもできる。

【0017】粉末食品素材には、特に制限はないが、通常は、澱粉、粉乳、粉末蛋白質、粉末肉、粉末野菜もしくは穀類粉または小麦粉製品などの粉末食品類またはこれらの粉末食品類を含有する組成物である。穀類粉としては、小麦粉、米粉、豆粉、そば粉またはとうもろこし粉などが挙げられ、一方、小麦粉製品としては、特に、天ぷら粉、バター粉または空揚げ粉が好適である。また、これらの粉末食品素材として市販品をそのまま使用することができる。

【0018】本発明の機能性食品において、粉末食品素材に対して混合される不飽和脂肪酸粉状体の重量比は、粉末食品素材および不飽和脂肪酸粉状体のそれぞれの種類、不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸含有率、さらには保存条件および保存期間などによって異なり、一概に特定し得ないが、たとえば、室温乃至常温での保存環境で6ヵ月以内の保存期間であれば、粉末食品素材1000重量部に対する不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の混合量は実質的に3〜60重量部程度とされ、好ましくは5〜40重量部程度とされる。

【0019】なお、粉末食品素材に不飽和脂肪酸として不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物が添加される場合においても、上記の不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸と同等重量の不飽和脂肪酸を含有せしめられた不飽和脂肪酸粉状体耐酸化組成物が粉末食品素材に配合される。また、粉末食品素材に対して混合される不飽和脂肪

酸粉状体耐酸化性組成物における粉末状の特定抗酸化剤の重量は、粉末食品素材に添加される不飽和脂肪酸の重量によって決定され、上記の不飽和脂肪酸粉状体における不飽和脂肪酸の重量に対する粉末状の特定抗酸化剤のそれと同様である。

【0020】また、これらの粉末食品素材に、本発明の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物または不飽和脂肪酸粉状体および粉末状の特定抗酸化剤を含有させ、さらに加工された天ぷら粉、バター粉および空揚げ粉なども本発明の機能性食品に包含される。さらに、本発明の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物などが配合されたこれらの粉末食品素材を使用して作られた、乳製品、ハンバーグ、ホットドッグ、パン、ビスケット、クッキー、ホットケーキ、パウンドケーキなどの菓子類、麺類、そばきり、煎餅、きな粉、豆腐ならびに天ぷら、フライおよび空揚げなどの揚げ物なども本発明の機能性食品に包含される。

【0021】本発明の不飽和脂肪酸粉状体の耐酸化法、不飽和脂肪酸粉状体耐酸化組成物および機能性食品は、実質的な無酸素状態において、不飽和脂肪酸の酸化・劣化を抑制して長期間にわたる保存を可能ならしめるものである。しかして、本発明において「実質的な無酸素状態」とは、たとえば、酸素透過度が $2.0\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{atm}\cdot 24\text{hrs}$ 、以下のガスバリアー性を有する袋などの容器内を、置換することなくそのまま、または、窒素ガスなどの無酸素ガスにより置換し、該容器内に市販の脱酸素剤を収納し、酸素濃度が高くとも約0.02%とされた状態をいう。また、前記の酸素濃度は、たとえば、Oxygen Analyzer LC700F（測定精度 0.001% 東レエンジニアリング株式会社の商品）などの通常の酸素分析計を用いて容易に測定することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】本発明では、たとえば、DHAのような不飽和脂肪酸粉状体と粉末状の特定抗酸化剤とを混合することによって、または、両者を混合して成る組成物は実質的な無酸素状態での長期間にわたる保存において、不飽和脂肪酸粉状体におけるDHAのような不飽和脂肪酸の酸化・劣化を抑制して不飽和脂肪酸粉状体から「戻り臭」の発現、および／または酸敗臭の発生を阻止することができ、しかも、これらを使用した機能性食品からの「戻り臭」の発現、および／または酸敗臭の発生も長期間にわたって阻止される。

【0023】

【実施例】

分析例

(1) 試料から脂質の抽出

保存テストに供した試料15.00gを秤取して、これを

評価点数

0

1

ソックスレー用円筒濾紙に入れ、その上に脱脂綿を軽く詰めた。この円筒濾紙をソックスレー抽出器の円筒ガラス器に収納してソックスレー冷却器とヘキサン100mlを入れたソックスレー抽出器のフラスコとをセットし、次いで、ソックスレー冷却器に水道水を通し、脂質抽出の準備を完了した。

【0024】その後、ソックスレー抽出器のフラスコの底部を電気恒温湯浴器中の温水に浸漬して80℃で3時間加熱し、ヘキサンを還流させて脂質を抽出した。脂質抽出が完了した後に、ソックスレー抽出器のフラスコ中の内容物を70℃で加熱して真空蒸留によってヘキサン全量をこのフラスコから完全に留去させた。次いで、このフラスコを真空デシケーターに入れて、真空ポンプで1時間減圧乾燥し、さらに、室温、減圧下にて24時間放置してヘキサンおよび水分を完全に除き、試料15.00gに含有されていた全脂質をことごとく抽出採取した。

【0025】(2) 酸価の測定

上記のようにして抽出された脂質1.00gを100ml容量三角フラスコに採り、エーテル・アルコール混液（容量比 2:1）30mlに溶解し、フェノールフタレインを指示薬として、1/10N水酸化カリウム・アルコール溶液で中和滴定した。この滴定値から常法に従って酸価を算出した。

【0026】(3) 過酸化物質価の測定（レー法改良法）

250ml容の密栓付きフラスコに、窒素ガスを通気してフラスコ中の空気を窒素ガスで置換しつつ、上記の試料から抽出した脂質1.00gを秤取し、これにクロロホルム15.0mlを加え、該密栓付きフラスコを静かに振盪して該脂質をクロロホルムに溶解させた。これに、さらに、氷酢酸15.0mlとヨウ化カリウム飽和水溶液1.0mlとを加え、窒素ガスの通気を止めてフラスコを密栓し、1分間振り混ぜた後、そのまま暗所に5分間放置した。

【0027】その後、フラスコを暗所から取り出し、栓を開けて75mlの蒸留水を加え、再び栓をして激しく振り混ぜた後、栓を開けて1%澱粉指示薬1.0mlを加えてフラスコ中の溶液を青色とし、次いで、フラスコ中の溶液の青色が消失して、無色透明になるまで1/100Nチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。他方、本試験と並行して空試験を行った。これらの測定値から、常法に従って過酸化物質価を算出した。

【0028】(4) 「戻り臭」または「酸敗臭」の官能検査

「戻り臭」または「酸敗臭」の官能検査における評価基準（点数法）は次の如くである。

「戻り臭」または「酸敗臭」

しない

少しする

2
3する
強くする

官能検査は年令20～50才の健康な男女各5名のパネラーによって行われ、各パネラー個人における「戻り臭」または「酸敗臭」の評価点数の総和をパネラーの総数で除した値をもって「戻り臭」または「酸敗臭」の官能評価値として示した。

【0029】実験例

(1) 室温下実質的な無酸素状態におけるDHA配合天ぷら粉保存時のDHA酸化を抑制し「戻り臭」の発現を阻止する抗酸化剤の探索

市販天ぷら粉（商品名「はな」、大川食品工業株式会社の商品）1000gに、DHAの $1.2 \pm 2\%$ （魚油として $6.0 \pm 2\%$ ）が含有せしめられている市販粉状DHA（商品名「マリンオイルパウダー」、三協食品工業株式会社の商品）50gを配合して得られたDHA配合天ぷら粉（以下単にDHA配合天ぷら粉と記す）に、粉末状の抗酸化剤として没食子酸、L-アスコルビン酸・パルミチン酸エステル、エリソルビン酸ナトリウム、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、没食子酸プロピル、カテキン、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩などの各種抗酸化剤0.15gをそれぞれ混合して、抗酸化剤含有DHA配合天ぷら粉を調製した。一方、抗酸化剤無添加のDHA配合天ぷら粉を対照の天ぷら粉とした。

【0030】この抗酸化剤含有DHA配合天ぷら粉および対照の天ぷら粉をそれぞれガスバリアー性ポリ塩化ビニリデンコートフィルム製の袋（東タイ株式会社の商品）に入れ、さらに脱酸素剤（商品名「エージレス」、三菱瓦斯化学株式会社の商品）1袋づつをそれぞれ収納した後、上記のガスバリアー性の袋の入口をヒートシールして密封した。これらの抗酸化剤含有DHA配合天ぷら粉および対照の天ぷら粉がそれぞれ収納されたガスバリアー性塩化ビニリデンコートフィルム製の袋をそれぞれ室温で保存して、3日毎に10回（保存期間30日間）、各袋を開封し袋中の各抗酸化剤含有DHA配合天ぷら粉および対照の天ぷら粉を取り出し、それぞれの天ぷら粉の「戻り臭」の官能検査ならびにヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化値をそれぞれ測定して、DHA酸化の抑制と「戻り臭」の発現阻止について優れた効果を有する抗酸化剤を探索した。

【0031】(2) 30℃下実質的な無酸素状態におけるL-アスコルビン酸ナトリウムおよびL-システイン塩酸塩をそれぞれ添加したDHA配合天ぷら粉の保存性 DHA配合天ぷら粉2100gに、粉末状の特定抗酸化剤であるL-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の何れかを、それぞれ0.3g、0.9gまたは1.5gづつ添加混合したL-アスコルビン酸ナトリウム含有DHA配合天ぷら粉またはL-システイン塩酸塩

含有DHA配合天ぷら粉の各100gをそれぞれ上記のガスバリアー性の袋に詰め、さらにその袋のそれぞれに上記の脱酸素剤を1袋づつ入れた後に密封したガスバリアー性の袋を30℃で保存して、上記の各種抗酸化剤含有DHA配合天ぷら粉の場合と同様に、9乃至15日毎に16回（保存期間183日）にわたり「戻り臭」の官能検査ならびにヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化値の測定をそれぞれ行った。なお、L-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の何れをも添加しなかったDHA配合天ぷら粉についても全く同様に処理して対照とした。

【0032】実験結果

(1) 室温下実質的な無酸素状態での保存においてDHA配合天ぷら粉に添加して優れた酸化抑制効果と「戻り臭」の発現阻止効果を発揮する抗酸化剤の探索
室温下実質的な無酸素状態での保存の抗酸化剤無添加DHA配合天ぷら粉における「戻り臭」の官能検査評価値は、最初は1.2を示したが、12日間保存するに至って、その評価値は1.4に増加し、以後、30日間経過まで1.4の一定値を示した。一方、この抗酸化剤無添加DHA配合天ぷら粉におけるヘキサン抽出脂質の過酸化値は、室温下実質的な無酸素状態での保存で、保存18日に至るまでは、最初の4.38から8.74まで直線的に急激に増加し、それ以後は漸次増加した。また、該天ぷら粉におけるヘキサン抽出脂質の酸価は、室温下実質的な無酸素状態での保存により、ほぼ直線的に漸増し、保存当初では2.16であったが、保存30日後では2.55に達した。

【0033】また、没食子酸、L-アスコルビン酸・パルミチン酸エステル、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソールおよび没食子酸プロピルのそれぞれが添加された各DHA配合天ぷら粉の室温下実質的な無酸素状態での保存におけるヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化値の増加抑制ならびに「戻り臭」の発現阻止に対して若干の効果が認められたものの、抗酸化剤無添加DHA天ぷら粉のそれらに比して、それ程大きなヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化値の増加抑制効果ならびに「戻り臭」の発現阻止効果が認められなかった。

【0034】しかしながら、エリソルビン酸ナトリウム、カテキン、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩は、室温下実質的な無酸素状態での保存において、これらのそれぞれが添加されたDHA配合天ぷら粉のヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化値の増加を抑制し、「戻り臭」の発現を顕著に阻止した。上記の探索実験に使用した各種抗酸化剤のうち、エリソルビン酸ナトリウム、カテキン、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオン、L-システイン

塩酸塩およびL-アスコルビン酸・パルミチン酸エステル 【0035】

ルについての結果を表1乃至表3に示す。 【表1】

DHA配合天ぷら粉の室温下実質的な無酸素状態での保存における「戻り臭」、ヘキササン抽出脂質の酸価および過酸化値の経日変化に及ぼす抗酸化剤の効果（その1）

保存日数	エリソルビン酸 ナトリウム			保存日数	カテキン		
	酸価	過酸化 物価	戻り臭		酸価	過酸化 物価	戻り臭
0	2.08	4.34	1.2	0	2.06	4.37	1.2
3	2.11	4.82	1.2	3	2.10	4.87	1.2
6	2.15	5.12	1.2	6	2.14	5.38	1.2
9	2.18	5.43	1.2	9	2.17	5.66	1.2
12	2.21	5.71	1.2	12	2.20	6.06	1.2
15	2.22	6.11	1.2	15	2.23	6.42	1.2
18	2.23	6.32	1.2	18	2.27	6.64	1.2
21	2.25	6.49	1.2	21	2.31	6.71	1.2
24	2.27	6.63	1.2	24	2.34	6.74	1.2
27	2.28	6.67	1.2	27	2.36	6.84	1.2
30	2.30	6.68	1.2	30	2.37	6.88	1.4

【0036】

【表2】

DHA配合天ぷら粉の室温下実質的な無酸素状態での保存における「戻り臭」、ヘキササン抽出脂質の酸価および過酸化値の経日変化に及ぼす抗酸化剤の効果（その2）

保存日数	L-アスコルビン酸 ナトリウム			保存日数	グルタチオン		
	酸価	過酸化 物価	戻り臭		酸価	過酸化 物価	戻り臭
0	2.10	4.32	1.2	0	2.10	4.33	1.2
3	2.12	4.71	1.2	3	2.13	4.75	1.2
6	2.13	5.04	1.2	6	2.16	5.21	1.2
9	2.14	5.38	1.2	9	2.20	5.68	1.2
12	2.16	5.89	1.2	12	2.20	5.96	1.2
15	2.20	6.22	1.2	15	2.27	6.19	1.2
18	2.23	6.21	1.2	18	2.30	6.31	1.2
21	2.24	6.24	1.2	21	2.32	6.38	1.2
24	2.27	6.24	1.2	24	2.33	6.48	1.2
27	2.29	6.26	1.2	27	2.34	6.54	1.2
30	2.32	6.28	1.2	30	2.32	6.62	1.2

【0037】

【表3】

DHA配合天ぷら粉の室温下実質的な無酸素状態での保存における「戻り臭」、ヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物価の経日変化に及ぼす抗酸化剤の効果(その3)

保存日数	L-システイン塩酸塩			保存日数	L-アスコルビン酸・ パルミチン酸エステル		
	酸価	過酸化物価	戻り臭		酸価	過酸化物価	戻り臭
0	2.07	4.34	1.2	0	2.01	4.36	1.2
3	2.10	4.70	1.2	3	2.04	4.96	1.2
6	2.13	5.17	1.2	6	2.07	5.56	1.2
9	2.17	5.66	1.2	9	2.10	5.64	1.2
12	2.21	5.94	1.2	12	2.14	6.13	1.4
15	2.22	6.28	1.2	15	2.21	6.72	1.4
18	2.25	6.32	1.2	18	2.24	7.47	1.4
21	2.26	6.38	1.2	21	2.27	7.88	1.4
24	2.27	6.44	1.2	24	2.30	8.00	1.4
27	2.30	6.48	1.2	27	2.32	8.08	1.4
30	2.31	6.53	1.2	30	2.34	8.19	1.4

【0038】エリソルビン酸ナトリウム、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩は、これらのそれぞれが添加されたDHA配合天ぷら粉の室温下実質的な無酸素状態での保存におけるDHA配合天ぷら粉の「戻り臭」の発現に対して完全な阻止効果を示し、さらに、該DHA配合天ぷら粉のヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物価のそれぞれの増加に対する抑制効果をも示し、特に、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩では過酸化物価の増加抑制効果が顕著であった。

【0039】(2) L-アスコルビン酸ナトリウムおよびL-システイン塩酸塩のそれぞれの添加量を変えて添加

したDHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での長期保存

L-アスコルビン酸ナトリウムおよびL-システイン塩酸塩のそれぞれの添加量を変えて添加したDHA配合天ぷら粉およびこれらの抗酸化剤無添加DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存における「戻り臭」ならびにヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物価のそれぞれの経日変化を表4乃至表7のそれぞれに示す。

【0040】

【表4】

DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存におけるヘキサノ抽出脂質の酸価および過酸化物価の経日変化に及ぼすL-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の効果(その1)

保存日数	抗酸化剤無添加 DHA配合 天ぷら粉	
	酸 価	過 酸 化 物 価
0	2.20	4.38
12	2.96	6.73
24	3.11	7.30
39	3.33	7.84
51	3.39	8.24
65	3.54	8.54
78	3.76	8.81
90	4.01	8.98
100	4.10	9.12
110	4.15	9.19
120	4.20	9.40
130	4.21	9.50
141	4.26	10.03
150	4.40	10.31
161	4.55	10.61
170	4.67	10.79
183	4.82	12.21

【0041】

【表5】

DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存におけるヘキサシタン抽出脂質の酸価および過酸化値の経日変化に及ぼすL-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の効果(その2)

保存日数	L-アスコルビン酸ナトリウム					
	0.3g		0.9g		1.5g	
	酸価	過酸化値	酸価	過酸化値	酸価	過酸化値
0	2.20	4.38	2.16	4.36	2.10	4.24
12	2.38	4.61	2.30	4.52	2.20	4.50
24	2.53	4.82	2.40	4.73	2.34	4.61
39	2.65	5.13	2.42	5.03	2.42	4.92
51	2.71	5.49	2.64	5.43	2.52	5.23
65	2.85	5.69	2.76	5.58	2.58	5.35
78	3.05	5.91	2.91	5.76	2.66	5.49
90	3.23	6.11	3.05	5.98	2.70	5.61
100	3.27	6.18	3.11	6.08	2.74	5.70
110	3.30	6.25	3.14	6.15	2.76	5.76
120	3.34	6.29	3.20	6.25	2.77	5.81
130	3.35	6.32	3.22	6.28	2.78	5.85
141	3.41	6.43	3.25	6.35	2.90	5.92
150	3.49	6.59	3.37	6.45	3.01	6.11
161	3.60	6.79	3.44	6.59	3.14	6.22
170	3.74	6.90	3.52	6.65	3.20	6.29
183	3.89	7.45	3.60	6.89	3.30	6.80

【0042】

【表6】

DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存におけるヘキサシ抽出脂質の酸価および過酸化値の経日変化に及ぼすL-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の効果(その3)

保存日数	L-システイン塩酸塩					
	0.3g		0.9g		1.5g	
	酸価	過酸化値	酸価	過酸化値	酸価	過酸化値
0	1.74	3.58	1.72	3.55	1.74	3.47
12	2.36	4.56	2.21	4.30	2.15	4.26
24	2.58	4.82	2.39	4.71	2.35	4.63
39	2.77	5.23	2.54	5.03	2.49	4.92
51	2.88	5.64	2.69	5.44	2.60	5.23
65	2.97	5.89	2.93	5.67	2.78	5.59
78	3.19	6.17	3.12	5.90	2.94	5.82
90	3.28	6.34	3.30	6.05	3.10	5.94
100	3.31	6.47	3.31	6.20	3.12	6.12
110	3.36	6.52	3.35	6.24	3.16	6.15
120	3.38	6.59	3.38	6.30	3.20	6.21
130	3.39	6.65	3.38	6.35	3.24	6.30
141	3.50	6.73	3.43	6.41	3.28	6.34
150	3.68	6.89	3.54	6.49	3.36	6.41
161	3.82	7.20	3.65	6.63	3.46	6.51
170	3.89	7.29	3.74	6.75	3.53	6.60
183	4.03	7.71	3.94	7.30	3.65	7.11

【0043】

【表7】

DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存における「戻り臭」の経日変化に及ぼすL-アスコルビン酸ナトリウムまたはL-システイン塩酸塩の効果

保存日数	抗酸化剤 無添加 DHA配合 天ぷら粉	L-アスコルビン酸 ナトリウム			L-システイン 塩酸塩		
		0.3g	0.9g	1.5g	0.3g	0.9g	1.5g
0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
12	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
24	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
39	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
51	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
65	1.6	1.4	1.2	1.2	1.4	1.2	1.2
78	1.6	1.4	1.2	1.2	1.4	1.4	1.2
90	1.6	1.4	1.4	1.2	1.4	1.4	1.4
100	1.6	1.4	1.4	1.2	1.4	1.4	1.4
110	1.8	1.4	1.4	1.2	1.4	1.4	1.4
120	1.8	1.4	1.4	1.2	1.6	1.4	1.4
130	1.8	1.6	1.4	1.2	1.6	1.4	1.4
141	2.0	1.6	1.4	1.4	1.6	1.6	1.4
150	2.2	1.6	1.4	1.4	1.6	1.6	1.4
161	2.4	1.8	1.6	1.4	1.8	1.6	1.6
170	2.4	1.8	1.6	1.6	1.8	1.6	1.6
183	2.4	1.8	1.6	1.6	1.8	1.6	1.6

【0044】抗酸化剤無添加DHA配合天ぷら粉の30℃下実質的な無酸素状態での保存におけるヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物質は保存日数の経過に伴って顕著に増加し、かつ、該天ぷら粉における「戻り臭」の発現も顕著であった。しかしながら、L-アスコルビン酸ナトリウムおよびL-システイン塩酸塩のそれぞれの何れかを添加した場合には、30℃下実質的な無酸素状態で保存されこれらの抗酸化剤の何れかが添加されたDHA配合天ぷら粉におけるヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物質のそれぞれの増加はこれらの抗酸化剤の添加量の増加と共に著しく抑制され、「戻り臭」の発現も同様に抗酸化剤の増加により顕著に阻止された。

【0045】特に、L-アスコルビン酸ナトリウムを添加した場合には、30℃下実質的な無酸素状態での保存のDHA配合天ぷら粉におけるヘキサン抽出脂質の酸価および過酸化物質の増加に対する抑制効果ならびに「戻り臭」の発現に対する阻止効果は、何れもL-システイン塩酸塩添加の場合に比して優れていた。これらの実験および他の一連の実験において、たとえば、不飽和脂肪酸粉状体の1つであるDHA粉状体自体または他の不飽和脂肪酸粉状体を配合した天ぷら粉のような機能性食品の実質的な無酸素状態での保存における該機能性食品に含有せしめられている不飽和脂肪酸の酸化・劣化を抑制し、「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を阻止する目的で、種々の粉末状の抗酸化剤をDHA配合天ぷら粉を始めとする不飽和脂肪酸配合粉末食品素材に添加して、実質的な無酸素状態での長期にわたる保存期間における不飽和脂肪酸の酸化抑制効果および「戻り臭」の発現阻止、および／または「酸敗臭」の発生阻止の効果を調査した。

【0046】その結果、食品素材および抗酸化剤の両者がともに粉末状であるにも拘わらず、たとえば、エリソルビン酸ナトリウム、カテキン、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩などの各抗酸化剤は、それらがそれぞれ添加された不飽和脂肪酸配合粉末食品素材の実質的な無酸素状態での長期間の保存において、顕著な不飽和脂肪酸の酸化抑制効果および「戻り臭」の発現阻止、および／または「酸敗臭」の発生阻止の効果を有していた。これらの粉末状の特定抗酸化剤として、就中、L-アスコルビン酸ナトリウム、グルタチオンおよびL-システイン塩酸塩を使用した場合の効果が優れ、特に、L-アスコルビン酸ナト

リウムを使用した場合の効果は、最も顕著であった。

【0047】DHA配合天ぷら粉に代えて、DHA粉状体が配合された小麦粉、バター粉、空揚げ粉および粉乳など、ならびにEPAが配合された小麦粉、バター粉、空揚げ粉および粉乳などのそれぞれについて上記と同様な実験を行ない、DHA配合天ぷら粉における実験の結果と実質的に同様な結果が得られた。また、DHAおよびEPA以外の不飽和脂肪酸であるアラキドン酸、リノール酸、 α -リノレン酸および γ -リノレン酸のそれぞれの粉状体を使用した場合についても同様な結果が得られた。

【0048】このように、たとえば、穀類粉などの、一般に異臭がなく実質的に無臭である粉末食品素材に本発明の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物を混合した本発明の機能性食品を実質的な無酸素状態において長期間にわたって保存して不飽和脂肪酸の「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生が阻止されるのは、本発明の不飽和脂肪酸粉状体耐酸化性組成物自体が長期間にわたってその「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を阻止していることに他ならない。このことから、不飽和脂肪酸粉状体と混合される粉末食品素材には特に制限がないことが理解できる。

【0049】

【発明の効果】不飽和脂肪酸粉状体を含有せしめた粉末食品素材は機能性食品として利用価値が高いにも拘わらず、従来の耐酸化性不飽和脂肪酸粉状体および該粉状体を含有する耐酸化性組成物ならびにこれらの何れかを含有する粉末食品素材は、何れも実質的な無酸素状態での長期間にわたる保存における不飽和脂肪酸の酸化・劣化および「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生によって、その広い用途への利用が著しく拒まれていた。しかしながら、本発明において、たとえば、DHA粉状体およびEPA粉状体などを代表とする不飽和脂肪酸粉状体に、L-アスコルビン酸ナトリウムなどの粉末状の特定抗酸化剤を混合することにより不飽和脂肪酸の酸化・劣化を著しく抑制し、さらには「戻り臭」の発現、および／または「酸敗臭」の発生を顕著に阻止することを可能ならしめるので、不飽和脂肪酸の利用価値はさらに向上せしめられ、広い用途への利用を可能ならしめ、以て、その使用量の増加および適用範囲の拡大が大いに期待される。